

機関番号：63903

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750030

研究課題名 (和文) 内殻励起を利用した有機半導体薄膜・界面の局所電子状態と電荷輸送ダイナミクスの研究

研究課題名 (英文) Local electronic structure and charge transport dynamics in organic films and interfaces by means of inner-shell excitation

研究代表者

山根 宏之 (YAMANE HIROYUKI)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：50402459

研究成果の概要 (和文)：

有機 EL 素子、有機トランジスタ、有機太陽電池などの有機デバイスでは、有機薄膜や界面の電子状態がデバイスの機能発現や効率に大きく影響する。これらのデバイスを構成する有機半導体は異方性を持った量子構造体で、その集合体である有機薄膜・界面は多種多様な構造を形成し、集合状態に依存した物性が現れる。本研究では、有機薄膜・界面の幾何構造制御とサイト選択的な電子状態評価を行うことで、分子の集合状態と電子状態の相関を明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

The electronic structure of organic thin films and interfaces plays a crucial role in the performance of organic devices such as light-emitting diodes, field-effect transistors, and photovoltaic cells. The functionality of these devices is dominated by the geometric film/interface structure, which varies depending on the molecular structure and the sample preparation. In this work, we succeeded to clarify the correlation between the geometric and electronic structure of organic thin films and interfaces by means of the combination of (i) the control of geometric film/interface structure and (ii) local electronic structure analyses based on soft X-ray spectroscopies.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,400,000 | 720,000 | 3,120,000 |
| 2010年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：軟 X 線吸収分光法、軟 X 線発光分光法、角度分解光電子分光法、局所電子状態、電荷輸送、分子配向、有機半導体、フタロシアニン

1. 研究開始当初の背景

発光素子の分野が市場投入の段階に到達した有機デバイスの研究・開発が急速に進展している。これらのデバイスでは、有機/電極界面での電荷注入・抽出、有機ヘテロ界面での電荷分離と励起子生成・拡散、有機層内での電荷輸送等によってデバイスとしての機能・物性が発現し、その機構には最高被占軌道 (HOMO) や最低空軌道 (LUMO) 等のエネルギーギャップ近傍の電子状態が重要な役割を担う。さらに、これらの電荷現象には主に分子内 π 電子が関与するため、有機半導体の膜構造と電子状態の相関 (波動関数の重なり) も重要である。

このような有機半導体の電子物性 (有機電子物性) は、シリコン等の無機半導体分野での理解で全てが説明できるわけではない。そのため、有機電子物性の理解と制御は、有機

このように有機半導体の電子物性 (有機電子物性) は、シリコン等の無機半導体分野での理解で全てが説明できるわけではない。そのため、有機電子物性の理解と制御は、有機

デバイスの動作機構の理解と性能向上という応用面だけではなく、物性発現の原理探求という基礎学術面でも重要である。このような背景から、有機半導体の電子状態研究が世界各地で活発に行われているが、多種多様な有機電子物性に対する系統的理解は得られていないのが現状である。これは、有機分子自身の化学構造や有機薄膜・界面の幾何学構造等の複雑さによって現象の解釈が難しくなるためである。言い換えれば、複雑な有機薄膜・界面の幾何学構造を制御することが、有機電子物性の正しい理解に繋がることは明白であった。

2. 研究の目的

上述の背景のもと、本研究では、放射光軟 X 線の特徴である原子選択性・励起先空軌道選択性・波長可変性・偏光性を活用した有機薄膜・界面の局所電子状態研究を行うことを目的とした。特に (1)有機薄膜・界面の幾何構造を制御・評価し、(2)有機半導体の共鳴励起状態から価電子励起イオン化状態への脱励起過程の詳細を明らかにすることで、有機薄膜・界面のエネルギーギャップ近傍の局所電子構造や電荷移動ダイナミクス知識の確立を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、有機薄膜・界面のエネルギーギャップ近傍の空準位と被占準位の局所電子状態・電荷輸送機構を明らかにし、さらに、界面構造や膜構造（波動関数の重なり）の影響を検証するため、種々の軟 X 線分光（軟 X 線吸収分光法：XAS，軟 X 線発光分光法：XES，角度分解光電子分光法：ARPES）を駆使した研究を分子科学研究所・極端紫外光施設（UVSOR）の BL3U および BL6U で行った。

申請時の段階で上記の測定系については既に十分な整備が進んでいたが、有機薄膜の作製機構は未整備であった。本研究を効率よく展開するため、実験装置の調整・改良と平行して、試料作製時の基板温度や表面処理等の様々な条件や環境に対応できる試料作製機構を製作した。

4. 研究成果

本研究では、種々の有機薄膜・界面や DNA モデル分子膜などの系に軟 X 線分光を適用し、結晶構造と電子状態の相関を検証した。以下に代表的な研究成果を示す。

(1) 有機/金属界面の吸着構造と電子状態

典型的な有機半導体として知られる亜鉛フタロシアニン (ZnPc) と Cu 電極基板の界面では界面特有の電子状態 (界面準位) が ZnPc のエネルギーギャップ中に形成される。この成因を検証するため、X 線定在波分光法 (XSW)

を用いて界面における ZnPc 分子の吸着構造を調べた。

ZnPc は平面分子 (D_{4h} 対称) であるが、XSW の結果、Cu 電極との界面においては D_{4h} 対称性が崩れ、中心金属 Zn が分子面から Cu 基板側に突出した吸着構造をとることがわかった (Fig. 1)。この結果を基に ZnPc/Cu 界面の ARPES スペクトルに対して分子軌道計算による解析を行った結果、中心金属 Zn とフタロシアニン分子面の結合距離の変動によって、分子内電子構造が変化し、さらに界面における基板との相互作用と系の安定化によって Zn 3d, 4s 軌道が界面準位として現れることを明らかにした。

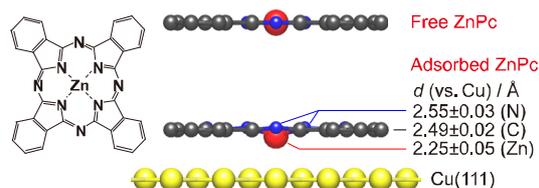


Fig. 1 ZnPc/Cu(111) の吸着構造

(2) 有機薄膜の結晶構造と局所電子状態

成膜時の基板温度を制御することで、ZnPc の結晶膜と非晶質膜を作製し、各元素サイトにおける分子間相互作用を蛍光収量軟 X 線吸収分光法 (FY-XAS) と軟 X 線発光分光法 (XES) で調べた。

FY-XAS で得られた共鳴励起条件に入射光エネルギーを合わせ、共鳴 XES 実験を行った結果、ZnPc 結晶膜中の炭素サイトと窒素サイトで異なる分子間相互作用が発現し、共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) 構造が生じていることがわかった。具体的には、炭素サイトでは分子間振電相互作用に由来する励起電子の高速伝導が生じ、一方、窒素サイトでは分子間電荷移動相互作用が生じて RIXS 構造が発現していることを明らかにした。

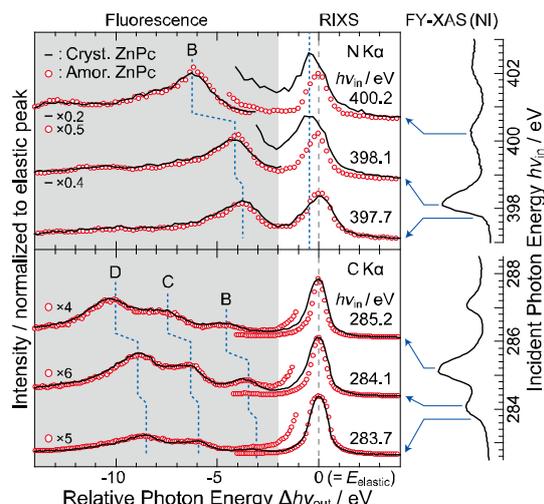


Fig. 2 ZnPc 結晶膜・非晶質膜の共鳴 XES

(3) 有機結晶膜における極めて狭い分子間エネルギーバンド分散の実測

エネルギーと波数の関係「エネルギーバンド分散」は物質の電気・光学特性に関する直接的な知見を与える。有機半導体分野では、分子間エネルギーバンド分散の実験研究がここ数年で大きく進展したが、今後、分子・素子設計の系統的な指針を確立するには、分子間エネルギーバンド分散の定量的実測が重要な役割を担うと考えられる。フタロシアニンは多くの物性研究が行われてきた分子の一つだが、エネルギーバンド分散測定が可能な配向膜の作製が難しく、バンド幅が非常に狭いと予想されたこと等の理由から、分子間エネルギーバンド分散の実測例はない。

本研究では、上記(2)の研究で得た結果を受け、ZnPc 結晶膜に対して垂直放出条件 ARPES スペクトルの励起波長依存性を超高分解能で測定した結果、最高被占軌道(HOMO)の分散幅が 120 meV という極めて狭い分子間エネルギーバンド分散の実測に成功した。

この結果は、① 0.1 eV 程度の分子間エネルギーバンド分散が存在し、実測が可能であること(従来の実測例の最下限値の更新)や、② 結晶構造の適切な制御により、フタロシアニン分子薄膜においてもバンド伝導が確実に実現できることを示している。また、今後、今回得られた結果をベンチマークとし、③ 中心金属が異なるフタロシアニン薄膜の結晶構造を精密制御し、そのエネルギーバンド分散測定を行うことで、分子間相互作用に対する分子間距離の影響や分子軌道対称性の影響に関する定量的な実験研究の展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① H. Fukagawa, S. Hosoumi, H. Yamane, S. Kera, N. Ueno, "Dielectric properties of polar-phthalocyanine monolayer systems with repulsive dipole interaction", *Phys. Rev. B* **83**, 085304-1-8 (2011). 査読あり
- ② H. Yamane, A. Gerlach, S. Duhm, Y. Tanaka, T. Hosokai, Y. Y. Mi, J. Zegenhagen, N. Koch, K. Seki, F. Schreiber, "Site-specific geometric and electronic relaxations at organic-metal interfaces", *Phys. Rev. Lett.* **105**, 046103-1-4 (2010). 査読あり
- ③ W. Hua, H. Yamane, B. Gao, J. Jiang, S. Li, H. S. Kato, M. Kawai, T. Hatsui, Y. Luo, N. Kosugi, H. Ågren, "A systematic study of soft-X-ray spectra of poly(dG)-poly(dC) and poly(dA)-poly(dT) DNA duplexes", *J. Phys. Chem. B* **114**, 7016-7021 (2010). 査読あり

- ④ 山根 宏之, "第 14 回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告: 高度構造制御による有機薄膜・界面電子状態の精密実験", *放射光* **23**, 132-134 (2010). 査読あり
- ⑤ T. Iwahashi, T. Nishi, H. Yamane, T. Miyamae, K. Kanai, K. Seki, D. Kim, Y. Ouchi, "Surface structural study on ionic liquids using metastable atom electron spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* **113**, 19237-19243 (2009). 査読あり
- ⑥ H. Yamane, K. Kanai, Y. Ouchi, N. Ueno, K. Seki, "Impact of interface geometric structure on organic-metal interface energetics and subsequent films electronic structure", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **174**, 28-34 (2009). 査読あり
- ⑦ S. Kera, H. Yamane, N. Ueno, "First principles measurements of charge mobility in organic semiconductors: Valence hole-vibration coupling in organic ultrathin films", *Prog. Surf. Sci.* **84**, 135-154 (2009). 査読あり
- ⑧ 山根 宏之, 上野 信雄, 関 一彦, "解説論文: 有機半導体における電子物性の解明と制御", *放射光* **22**, 192-201 (2009). 査読あり

[学会発表] (計 16 件)

- ① 山根 宏之, 池滝 何以, 嘉治 寿彦, 平本 昌宏, 小杉 信博, "フタロシアニン結晶膜における狭い分子間エネルギーバンド分散の観測", 日本物理学会第 66 回年次大会 (新潟大, 2010 年 3 月 25-28 日)
- ② H. Yamane, T. Hatsui, N. Kosugi, "Highly efficient soft X-ray emission spectrometer using a transmission grating", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Sponsors: Pacifichem2010 (Honolulu, 15 ~ 20 Dec. 2010)
- ③ 山根 宏之, 初井 宇記, 小杉 信博, "透過型軟 X 線発光分光器の高度化と分子性固体の局所電子構造解析", 第 4 回分子科学討論会 (大阪大, 2010 年 9 月 14-17 日)
- ④ 山根 宏之, 初井 宇記, 小杉 信博, "分子間相互作用に依存した有機固体の局所電子状態と透過型軟 X 線発光分光器の現状", 日本物理学会第 65 回年次大会 (岡山 大, 2010 年 3 月 20-23 日)
- ⑤ H. Yamane, A. Gerlach, S. Duhm, Y. Tanaka, T. Hosokai, N. Koch, F. Schreiber, K. Seki, "Site-specific geometric and electronic relaxation at organic/metal interfaces", 5th International workshop on Electronic Structure and Processes of Molecular-Based Interfaces: In Relation to Organic and Molecular Devices: ESPMI-V (Chiba, 25 ~ 28 Jan. 2010)

- ⑥ 山根 宏之, "高度構造制御による有機薄膜・界面電子状態の精密実験", 第 23 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (イーグレ姫路, 2010 年 1 月 6~9 日) [受賞記念講演]
- ⑦ H. Yamane, K. Kanai, N. Ueno, K. Seki, "Impact of interface geometric structure on organic-metal interface energetics and subsequent films electronic structure: The case of pentacene", 5th International workshop on Electronic Structure and Processes of Molecular-Based Interfaces: In Relation to Organic and Molecular Devices: ESPMI-V (Chiba, 25 ~ 28 Jan. 2010)
- ⑧ H. Yamane, T. Hatsui, N. Kosugi, "Recent progress and future prospects of transmission-grating-based X-ray emission spectroscopy of functional materials", Workshop on soft X-ray scattering (Hsinchu, 12 ~ 13 Oct. 2009) [招待講演]
- ⑨ H. Yamane, T. Hatsui, N. Kosugi, "Bulk electronic structure of organic solids probed by soft X-ray emission spectroscopy using transmission-grating spectrometer", 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure: ICESS-11 (Nara, 6 ~ 10 Oct. 2009)
- ⑩ H. Yamane, A. Gerlach, S. Duhm, T. Hosokai, Y. Tanaka, F. Schreiber, K. Seki, "XSW and ARUPS study on Zn-phthalocyanine/Cu(111) interface: correlating interfacial geometric and electronic structure", 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure: ICESS-11 (Nara, 6 ~ 10 Oct. 2009)
- ⑪ H. Yamane, T. Hatsui, N. Kosugi, "Soft X-ray emission spectroscopy of organic solids", 5th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications: ASOMEA-V (Krusenberg, 30 Sep. ~ 2 Oct. 2009) [招待講演]
- ⑫ H. Yamane, A. Gerlach, S. Duhm, T. Hosokai, Y. Tanaka, F. Schreiber, K. Seki, "Adsorption-induced modification of geometric and electronic structure at organic/metal interface", 5th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications: ASOMEA-V (Krusenberg, 30 Sep. ~ 2 Oct. 2009)
- ⑬ 山根 宏之, "放射光を用いて有機/金属界面の構造と電子状態の相関を探る", 日本物理学会 2009 年度秋期大会 (熊本大, 2009 年 9 月 25~28 日) [招待講演]
- ⑭ 山根 宏之, 初井 宇記, 小杉 信博, "軟 X 線発光分光法による有機固体のエネルギーギャップ近傍電子状態", 第 3 回分子科学討論会 (名大, 2009 年 9 月 21~24 日)
- ⑮ H. Yamane, "Elucidation and control of electronic properties related to organic nanoelectronics", Multi-Dimension Seminar: Frontiers in Nanoscience and Technology (JAIST, 18 Sep. 2009) [招待講演]
- ⑯ 山根 宏之, "高度構造制御による有機半導体薄膜・界面の電子物性", 物性研短期研究会「高輝度 VSX 光源が切り拓く先端分光と物性研究への展開」(東大物性研, 2009 年 7 月 23~24 日) [招待講演]

[その他]

www.ims.ac.jp/topics/2009/091209.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山根 宏之 (YAMANE HIROYUKI)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教
研究者番号：50402459